

REC'D 2 4 JAN 2005

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 NOV 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE

SIEGE 26 bls, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécople : 33 (0)1 53 04 45 23

17011701801

CREE PAR LA LOI Nº 51-444 DU 19 AVRIL 1951



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



industriells is, rue de Saint Pétersbourg		REQUÊTE EN DÉLIVRANCE	BR.		
00 Paris Cedex 08 Ohone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécople	: 33 (1) 42 94 86 54	page 1/2	6-1.W.		
		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre	noire LB 540 @W/ 21		
	vé à l'INPI	1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OL	U DU MANDATAIRE		
AISE DES PIÈCES TE 14 NOV 2003		À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT I	EIRE ADRESSEE		
38 INPI GRENOBLE		*Cabinet Hecké			
	•	World Trade Center - Eu	ıropole		
D'ENREGISTREMENT 03 · TIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	13325	5, place Robert Schuma	n		
	NOV. 2003	BP 1537	BP 1537		
REINPI	MOV. ZUUJ	38025 Grenoble Cedex	1		
os références pour ce dossi	ier PA1809	FR •	-		
acultatif) onfirmation d'un dépôt par	· télécopie	☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie			
NATURE DE LA DEMAND)E %	Cochez l'une des 4 cases survantes			
والمستحد والمستحد المستحد والمستحد والم			armore anno esta esta esta esta esta esta esta esta		
Demande de brevet					
Demande de certificat d'uti	.mee				
Demande divisionnaire		Date			
Demande	le de brevet initiale	N° .			
ou demande de c ertific	cat d'utilité initiale	N° Date			
Transformation d'une dem		Date:			
	le de brevet iniliale	N° Date			
brevet européen Demande	rication d'	espaces maximum, ine micro-batterie au lithium.			
brevet européen Demande	rication d'	ine micro-batterie au illilium.			
brevet européen Demande TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi	rication d'	Pays ou organisation Date Pays maximum N°			
brevet européen Demande TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi	rication d'	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation	·		
brevet européen Demande TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi DÉCLARATION DE PRICOU REQUÊTE DU BÉNÉ	rication d'i	Pays ou organisation			
brevet européen Demande TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I	rication d' ORITÉ ÉFICE DE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N°	·		
brevet européen Demande TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ	rication d' ORITÉ ÉFICE DE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation N° Pays ou organisation N°	oz Vimarimá "Suite»		
Decent européen Demande TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR	rication d'i ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation N° Pays ou organisation N° S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilise	ez l'imprimé «Suite»		
Decent européen Demande TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR	rication d'i ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation N° Pays ou organisation N°	ez l'imprimé «Suite» sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabr Déclaration de Prio OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR Nom	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Personne morale Personne phys	ez l'imprimé «Suite» sique		
Demande Titre de l'invention Procédé de fabi Déclaration de prio Ou requête du béné LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR DEMANDEUR (Cochez l'	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilise	ez l'imprimé «Suite»		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabr DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR Nom ou dénomination sociale Prénoms	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Presonne morale Personne phys	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabre Déclaration de Pric OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR Nom ou dénomination sociale	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Personne morale Personne phys	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabr DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR Nom ou dénomination sociale Prênoms Forme juridique N° SIREN	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Presonne morale Personne phys	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabr DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'U DEMANDE ANTÉRIEUR Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Presonne morale Personne morale Commissariat à l'Energie Atomique Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et ind	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabr DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Presonne morale Personne phys	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabr Déclaration de Prio OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR DEMANDE UR (Cochez I Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile Rue	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Personne morale Personne morale Personne phys Commissariat à l'Energie Atomique Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et ind	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabr DÉCLARATION DE PRIC OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Code po	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Presonne morale Personne morale Commissariat à l'Energie Atomique Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et ind	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi Déclaration de pric Ou requête du béné LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR DEMANDE UR (Cochez I Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Pays	rication d' ORITÉ ÉFICE DE UNE RE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilise Personne morale Personne morale Personne phys Commissariat à l'Energie Atomique Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et ind 31- 33 rue de la Fédération 75752 Paris	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi Déclaration de Pric OU REQUÊTE DU BÉNÉ LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR DEMANDE UR (Cochez I Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Rue OU Siège Pays Nationalité	ORITÉ EFICE DE UNE RE FRANÇAISE Fune des 2 cases	Pays ou organisation Date Personne morale Personne morale Personne phys Commissariat à l'Energie Atomique Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et ind	sique		
TITRE DE L'INVENTION Procédé de fabi Déclaration de pric Ou requête du béné LA DATE DE DÉPÔT D'I DEMANDE ANTÉRIEUR DEMANDE UR (Cochez I Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Pays	orité EFICE DE UNE RE FRANÇAISE l'une des 2 cases	Pays ou organisation Date S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilise Personne morale Personne phys Commissariat à l'Energie Atomique Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et ind 31- 33 rue de la Fédération 75752 Paris française	lustriel		





BREVET D'INVENTIONCERTIFICAT D'UTILITÉ



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



		Réservé à l'INPI	Ī		1		
	SE DES PIÈCES		Ħ				
	14 NOV						
	38 INPI GF	•					
	ENREGISTREMENT DNAL ATTRIBUÉ PAR L'	031332	25		PA1809FR	DB 540 W / 21050	2
			WW.			MARK SCHOOL STATE OF THE STATE OF THE	Ĵ
13162	MANDATAIRE	(Suy a newy					1
	Nom		- :	Hecké		Jouvray	ı
· -	Prénom			Gérard	erado y 11 m movembro de apropio destruito y 1 millo (de april 1 m	Marie-Andrée	1
	Cabinet ou Soc	:(ete		Cabinet Hee	cké (S.A.)		l
	N °de pouvoir i	permanent et/ou					ı
	de lien contrac	•					I
]	D		World Trade	Center - Euro	pole	I
		Rue ·		5, place Rol	bert Schuman -	BP 1537	l
	Adresse	Code postal et ville		38025 Gre	enoble Cedex		1
	_[Pays		France			l
<u>'</u>	N° de téléphon			04 76 84 95			1
	N° de télécopie			04 76 84 95			I
	Adresse électro	onique <i>(facultatif)</i>			.oleane.com		1
7	INVENTEUR (S)		Les inventeurs so	nt nécessairement des	personnes physiques	l
		rs et les inventeurs		☐ Oui			ı
	sont les même	CARROLL OF A CONTRACT OF A	N . 310			laire de Désignațion d'inventeur(s)	l
8	RAPPORT DE	RECHERCHE		Uniquement pour	une demande de breve	t (y compris division et transformation)	ı
		Établissement im		0			l
		ou établissement	amere			effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	ł
		lonné de la redevance	3	Oui Oui	es personnes physiques	errectuant enestnemes leur propre depot	l
	(0	n deux versements)		Non			ı
9	RÉDUCTION I	DU TAUX		Uniquement pour	les personnes physiqu	es	١
	DES REDEVA	NCES				invention (joindre un avis de non-imposition)	l
		•				cette invention (joindre une copie de la	l
				décision d'admission	n à l'assistance gratuite ou l	indiquer sa référence): AG	l
10	SÉQUENCES ET/OU D'ACIE	DE NUCLEOTIDES DES AMINÉS		☐ Cochez la case	si la description contient	une liste de séquences	
	Le support élec	tronique de données e	est joint		······································		l
	La déclaration	de conformité de la li	ste de				ı
	séquences sur	r support papier ave onique de données est	c le				l
		ıtilisé l'imprimé «Su ombre de pages join	- 1				ľ
11		OU DEMANDEUR				VISA DE LA PRÉFECTURE	ŀ
1	OU DU MAND			ard Hecké		OU DE L'INPI	
	(Nom et quali	ité du signataire)	CPI	95-1201	4	1111	
			N.A	in Analysis	1	D.R.GR	
			CPI	ie-Andrée Jo 01-0410	zuvray		
l			UPI	01-04/1h			ı

1

Procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium

Domaine technique de l'invention

5

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium comportant successivement la formation, sur un substrat, de premier et second collecteurs de courant, d'une cathode, d'un électrolyte comportant un composé lithié et d'une anode comportant du lithium.

10

État de la technique

15

20

Actuellement, la plupart des micro-batteries au lithium est réalisée par dépôt de couches minces à travers des masques destinés à définir la forme définitive des différents éléments constitutifs de la micro-batterie. Ainsi, dans une micro-batterie, les collecteurs de courant, la cathode et l'électrolyte sont généralement réalisés par un dépôt physique en phase vapeur (PVD ou "Physical Vapor Deposition"), sur un substrat. Les collecteurs de courant sont, par exemple, en platine tandis que la cathode peut être en disulfure de titane (TiS_2), en oxysulfure de titane (TiO_xS_y), en oxyde de vanadium (V_xO_y). L'électrolyte comporte un composé lithié tel qu'un oxynitrure de phosphore et de lithium

(LiPON) et un dépôt de lithium métallique par évaporation à travers un masque permet de définir l'anode.

Cette technique de masquage est très adaptée à des dimensions centimétriques et plus. Cependant, la technique de masquage induit une contamination particulaire et le masque utilisé peut rayer la couche sur lequel il est déposé, risquant, ainsi, d'endommager fortement la micro-batterie. Enfin, lorsque la taille des composants d'une micro-batterie est réduite, le masque peut s'avérer très néfaste, notamment à cause des effets de bords qui peuvent se produire. De plus, les micro-batteries actuelles sont développées pour être incorporées dans des micro-composants utilisant tout type de technologies microélectroniques. Il est donc nécessaire que les techniques de réalisation des micro-batteries soient compatibles avec les technologies microélectroniques classiquement utilisées.

5

10

15

20

De même, avec la technologie actuelle de dépôt à travers un masque, la microbatterie en cours de réalisation ne peut ni être placée à l'air libre, ni être déplacée entre deux étapes de dépôt car l'eau, l'air et l'humidité sont néfastes vis-à-vis des composés lithiés ou du lithium compris dans la micro-batterie. Ainsi, la mise en œuvre du procédé de fabrication s'avère encore difficile à industrialiser, très coûteuse et n'est pas compatible avec les technologies mises en œuvre dans le domaine de la microélectronique. Une fois la micro-batterie au lithium fabriquée, l'anode en composé lithié étant exposée, il est également connu de déposer une enveloppe de protection sur la totalité de la micro-batterie pour protéger l'anode contre l'environnement extérieur. L'enveloppe de protection est, par exemple, formée de couches métalliques et d'une couche de parylène®. Ainsi, au cours de sa réalisation et jusqu'à l'étape finale d'encapsulation, la micro-batterie reste sous une atmosphère neutre, par exemple sous argon.

Pour remédier au problème de la sensibilité de l'anode à l'air, le document WO-A1-0060689 décrit un mode de fabrication d'une batterie au lithium dans lequel l'anode en lithium métallique est formée par un plaquage électrochimique entre le collecteur de courant anodique et une couche de recouvrement, pendant la charge initiale de la batterie. Ainsi, avant sa mise en charge initiale, la batterie ne comporte pas de matériau anodique et peut subir un traitement thermique à une température de 250°C, à l'air pendant 10 minutes, sans que la capacité de charge et de décharge ne se dégrade.

3.1

Objet de l'invention

20

5

10

15

L'invention a pour but la fabrication d'une micro-batterie au lithium facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et compatible avec les technologies mises en

œuvre dans le domaine de la microélectronique, notamment pour incorporer une telle micro-batterie sur un micro-composant tel qu'un circuit intégré.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que l'étape de formation de l'électrolyte comporte au moins les opérations successives suivantes :

5

10

- dépôt d'une couche mince électrolytique sur le substrat muni des collecteurs de courant et de la cathode,
- dépôt, sur la couche mince électrolytique, d'une première couche mince de protection chimiquement inerte par rapport au lithium puis d'une première couche mince de masquage,
- réalisation d'un masque par photolithographie sur la première couche mince de masquage,
- gravure sélective de la première couche mince de masquage puis retrait du masque,
- gravure sélective de la première couche mince de protection et de la couche mince électrolytique de manière à former l'électrolyte dans la couche mince électrolytique, et retrait des premières couches minces de protection et de masquage.
- Selon un développement de l'invention, la première couche mince de protection est constituée par un premier matériau choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe hydrogéné,

du carbone amorphe fluoré et hydrogéné, un nitrure de carbone amorphe fluoré et hydrogéné.

Selon un autre développement de l'invention, la première couche mince de masquage est constituée par un second matériau distinct du premier matériau et choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium et un oxyde de silicium.

5

15

- Selon un mode de réalisation préférentiel, la formation de l'anode comporte au moins les étapes suivantes :
 - dépôt d'une couche mince anodique sur le substrat muni des collecteurs de courant, de la cathode et de l'électrolyte,

 \mathcal{F}

- dépôt d'une troisième couche mince de protection puis d'une seconde couche mince de masquage sur la couche mince anodique,
 - réalisation d'un masque par photolithographie sur la seconde couche mince de masquage,
 - gravure sélective de la seconde couche mince de masquage puis retrait du masque,
- gravure sélective de la troisième couche mince de protection et de la couche mince anodique de manière à former l'anode dans la couche mince anodique et retrait des couches minces de protection et de masquage.

Description sommaire des dessins

5

10

15

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

Les figures 1 à 5 représentent, en coupe, des étapes successives de fabrication de collecteurs de courant et d'une cathode sur un substrat, selon l'art antérieur.

Les figures 6 à 9 représentent, en coupe, différentes étapes de formation d'un électrolyte selon l'invention.

La figure 10 représente, en coupe, une étape d'encapsulation de l'électrolyte formé selon les figures 6 à 9.

Les figures 11 à 14 représentent, en coupe, différentes étapes de formation d'une anode selon l'invention.

La figure 15 représente, en coupe, une micro-batterie au lithium fabriquée selon l'invention.

La figure 16 représente une vue en coupe de la micro-batterie au lithium selon la figure 15, munie d'une couche de protection.

La figure 17 représente une vue en coupe de la micro-batterie au lithium selon la figure 15, munie d'une enveloppe de protection.

Description de modes particuliers de réalisation.

5

10

15

20

Comme illustré à la figure 5, les premières étapes de fabrication d'une microbatterie au lithium consistent à former des premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et une cathode 3 sur une face 1a d'un substrat 1. Les premières étapes de fabrication de la micro-batterie au lithium peuvent être réalisées par tout type des méthodes connu.

De préférence et comme représenté aux figures 1 et 2, pour former les premier et second collecteurs de courant 2a et 2b, une couche mince 2, par exemple en platine, en titane ou en or et d'une épaisseur de 200nm, est déposée sur la totalité du substrat 1 par dépôt physique en phase vapeur (PVD ou "Physical Vapor Deposition") ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou "Chemical Vapor Deposition"). Le substrat 1 peut être, par exemple, une plaque en silicium ou une plaque en silicium contenant un circuit intégré à la demande également appelé circuit ASIC ("Application Specific Integrated circuit"). La couche mince 2 est ensuite recouverte par une couche mince en résine photosensible qui est photolithographiée de manière à former des premier et second éléments de masquage 4a et 4b (figure 1). Les premier et second éléments de masquage 4a et 4b déterminent respectivement la forme et la position des premier et second collecteurs de courant 2a et 2b sur la face 1a du substrat 1, par gravure plasma (figure 2). La gravure plasma est, par exemple, réalisée avec un mélange d'argon, d'azote et de tétrafluorure de carbone (CF_a).

La cathode 3 est ensuite formée sur le premier collecteur de courant 2a en déposant, par dépôt PVD ou CVD, une couche mince cathodique 3a d'environ 1,5μm sur la totalité de la face 1a du substrat 1 munie des premier et second collecteurs 2a et 2b (figure 3). Une couche mince en résine photosensible est ensuite déposée sur la totalité de la couche mince cathodique 3a, puis elle est photolithographiée pour former un troisième élément de masquage 4c (figure 4). Le troisième élément de masquage 4c disposé au-dessus du premier collecteur de courant 2a détermine la forme et la position de la cathode 3, lors d'une étape de gravure plasma (figure 5). La cathode 3 recouvrant totalement le premier collecteur de courant 2a est constituée par tout type de matériau connu à cet effet, et, à titre d'exemple, elle peut être en disulfure de titane (TiS₂), en pentoxyde de vanadium (V₂O₅) ou en oxysulfure de titane également appelé "TiOS" ou TiO_xS_y.

Actuellement, les éléments constitutifs de la micro-batterie au lithium contenant des composés lithiés très sensibles à l'oxygène, à l'azote et à l'eau, ne peuvent être formés avec les techniques mises en œuvre pour réaliser les collecteurs de courant 2a et 2b et la cathode 3 et notamment par photolithographie et par gravure. En effet, certaines étapes comme le retrait des éléments de masquage en résine et le déplacement du substrat 1 entre deux étapes de réalisation de l'élément constitutif peuvent induire une contamination particulaire et/ou une détérioration des composants lithiés. Avant de réaliser une photolithographie et une gravure par plasma, il serait possible de déposer une couche mince de

protection sur la couche mince comportant le composant lithié. Une telle couche mince de protection ne serait cependant pas suffisante pour empêcher la détérioration de la couche mince en composant lithié, notamment lors du retrait des éléments de masquage.

5

Pour surmonter cet inconvénient, l'invention utilise un double masquage constitué de deux couches minces superposées distinctes, permettant à la fois d'utiliser les technologies de la microélectronique, notamment la photolithographie et la gravure par plasma, et d'éviter tout endommagement des couches en composé lithié. Le double masquage est constitué par des matériaux inertes vis-à-vis du lithium et permettant la gravure de la couche mince en composé lithié.

.30

15

20

10

Ainsi, comme illustré aux figures 6 à 9, l'électrolyte 5 comportant au moins un composé lithié, par exemple un oxynitrure de phosphore et de lithium (LiPON), est formé sur la face 1a du substrat 1 munie des premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et de la cathode 3. L'électrolyte 5 recouvre la totalité de l'anode 3, une partie de la face 1a du substrat 1 disposée entre les premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et une partie du second collecteur de courant 2b (figure 9). Comme représentée à la figure 6, pour former l'électrolyte 5 et notamment définir sa forme et sa position, une couche mince électrolytique 5a, comportant au moins un composé lithié et d'une épaisseur de l'ordre de 1μm est déposée sur la totalité de la face 1a du substrat 1 munie des collecteurs de

courant 2a et 2b et de la cathode 3. Le dépôt de la couche mince électrolytique 5a est, par exemple, un dépôt physique en phase vapeur. Pour protéger le composé lithié contenu dans la couche mince électrolytique 5a, une première couche mince de protection 6a constituée par un matériau chimiquement inerte par rapport au lithium et une première couche mince de masquage 7a sont successivement déposées sur la totalité de la couche mince électrolytique 5a, formant ainsi un empilement dit double masquage. Le double masquage est, par exemple, réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD ou "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition").

10

5

La première couche de protection 6a et la première couche de masquage 7a sont, de préférence, respectivement constituées par des premier et second matériaux distincts pouvant être choisis parmi un carbure de sílicium amorphe hydrogéné (SiC_xH_y , également noté SiC_x :H, avec $0< x \le 1$), un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné ($SiO_xC_yH_z$, également noté SiO_xC_y :H, avec $0< x \le 2$ et $0< y \le 1$) et un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné ($SiC_xN_yH_z$, également noté SiC_xN_y :H, avec $0< x \le 1$ et $0< y \le 1$,33).

20

15

Le premier matériau de la première couche de protection 6a peut également être choisi parmi du carbone amorphe hydrogéné (CH_x ou C:H), du carbone amorphe fluoré et hydrogéné également noté CF_xH_y ou CF_x:H ou un nitrure de carbone amorphe fluoré et hydrogéné (CN_xF_yH_z également noté CN_xF_y:H). Le second matériau de la première couche de masquage 7a peut également être

choisi parmi un nitrure de silicium (SiN) ou un oxyde de silicium tel que SiO₂. Du carbone amorphe hydrogéné (CH_x ou C:H) et/ou du silicium amorphe hydrogéné (SiH_x ou Si:H) pourraient également être utilisés comme matériaux inertes vis-àvis du lithium car les matériaux à base de lithium ne réagissent pas avec le silicium ou le carbone. Cependant, ces deux derniers matériaux ne sont pas suffisamment imperméables pour assurer seuls l'étanchéité de la couche en matériau lithié.

5

10

15

20

La première couche de protection 6a recouvre totalement la couche mince électrolytique 5a de manière à former une encapsulation étanche de ladite couche mince électrolytique 5a tandis que la première couche mince de masquage 7a permet de réaliser une étape de photolithographie puis une gravure de la couche électrolytique 5a, sans l'endommager.

•

4

Ainsi, comme représentée à la figure 7, l'étape de photolithographie consiste à déposer une couche mince en résine photosensible sur la totalité de la couche mince de masquage 7a, puis à l'insoler à travers un masque de manière à obtenir un quatrième élément de masquage 4d en résine photosensible, une fois les parties insolées éliminées (dans le cas d'une résine photosensible positive). Le quatrième élément de masquage 4d recouvrant une partie de la première couche de masquage est disposé au-dessus de la totalité de la cathode 3, de la partie de la face 1a du substrat comprise entre les premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et d'une partie du second collecteur de courant 2b.

La première couche de masquage 7a étant directement en contact avec l'élément de masquage en résine photosensible lors de l'étape de photolithographie et avec le plasma de gravure, elle présente des caractéristiques de gravure différentes de celles de la première couche de protection et son épaisseur est, de préférence, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. La première couche de masquage 7a présente également une bonne adhésion sur la première couche de protection 6a et elle peut également jouer un rôle de couche anti-réflective pour l'étape de photolithographie, en éliminant les rayons lumineux parasites qui pourraient sensiblement modifier la forme de l'élément de masquage.

Les premières couches de protection 6a et de masquage 7a ainsi que la couche mince électrolytique 5a ont un comportement différent vis-à-vis de la gravure par plasma. Ainsi, il est possible de réaliser des gravures sélectives permettant de ne pas endommager la couche électrolytique 5a lors de l'élimination du quatrième élément de masquage 4d en résine photosensible. En effet, l'élément de masquage est généralement éliminé au moyen d'un solvant risquant d'endommager le composé lithié de la couche électrolytique si celui-ci n'était pas protégé par le double masquage. La technique de double masquage permet ainsi au matériau lithié de ne jamais être en contact avec l'environnement, et notamment grâce à la sélectivité des gravures successives.

Ainsi, comme représentée à la figure 8, la première couche de masquage 7a est gravée, de préférence par plasma, le quatrième élément de masquage 4d définissant la forme et la position de la première couche de masquage restant. En effet, seule la partie libre de la couche de masquage 7a, c'est-à-dire la partie non recouverte par le quatrième élément de masquage 4c est retirée par gravure. Puis, le quatrième élément de masquage 4d est retiré par tout type de moyen connu et notamment au moyen d'un solvant.

5

10

15

20

Comme illustré aux figures 8 et 9, l'électrolyte 5 est formé, dans la couche mince électrolytique 5a, par une gravure sélective de préférence par plasma de la première couche de protection 6a et de la couche mince électrolytique 5a. Seules les parties de la première couche de protection et de la couche mince électrolytique non recouvertes par la première couche de masquage 7a sont retirées par gravure. Ainsi, la forme et la position de l'électrolyte 5 est déterminée par la forme et la position de la première couche de masquage 7a, une fois celle-ci gravée. Les premières couches de protection 6a et de masquage 7a sont ensuite retirées.

φį.

Pour former l'anode, il peut être nécessaire de déplacer la micro-batterie au lithium en cours de réalisation et donc de la placer à l'air libre, ce qui risquerait d'endommager l'électrolyte 5 comportant un composant lithié. Dans ce cas, une seconde couche de protection 6b est déposée sur la totalité de la surface de la

face 1a du substrat 1 munie des collecteurs de courant 2a et 2b, de la cathode 3 et de l'électrolyte 5, de manière à recouvrir totalement et de manière étanche l'électrolyte 5 (figure 10). A titre d'exemple, la seconde couche de protection 6b peut être constituée par le même matériau que la première couche de protection 6a et elle peut être déposée par un dépôt PECVD. La seconde couche de protection 6b sera retirée, une fois que la micro-batterie au lithium sera replacée dans un environnement neutre.

L'anode, le plus souvent constituée par du lithium métallique, peut également être formée par les technologies utilisées dans le domaine de la microélectronique, en utilisant également un double masquage tel que celui utilisé pour former l'électrolyte 5. Ainsi, comme représentée à la figure 11, la seconde couche de protection 6b est retirée pour libérer l'électrolyte 5, la face 1a libre du substrat 1 et la partie libre du seconde collecteur 2b. Une couche mince anodique 8a, de préférence en lithium métallique, est ensuite déposée, de manière homogène, sur la totalité de la face 1a du substrat 1 de sorte que la couche mince anodique 8a recouvre la surface libre du substrat 1, l'électrolyte 5 et la partie libre du second collecteur 2b (figure 12). Une troisième couche mince de protection 6c et une seconde couche mince de masquage 7b sont alors successivement déposées sur la totalité de la couche mince anodique 8a de manière à former un double masquage. La troisième couche mince de protection 6c peut être constituée par le même matériau que la première couche

mince de protection tandis que la seconde couche mince de masquage 7b peut être constituée par le même matériau que la première couche de masquage 7a.

Comme pour la formation de l'électrolyte 5, une couche mince en résine photosensible est déposée sur la seconde couche mince de masquage 7b puis elle est photolithographiée pour obtenir un cinquième élément de masquage 4e destiné à définir la forme et la position de la seconde couche mince de masquage 7a lors d'une opération de gravure sélective par plasma de la seconde couche de masquage (figure 14). Puis, la troisième couche de protection 6c et la couche mince anodique 8a sont ensuite gravées sélectivement par plasma à travers la seconde couche de masquage 7b, définissant ainsi la forme finale et la position de l'anode 8. A la figure 8, l'anode 8 recouvre totalement l'électrolyte 5 et le second collecteur 2b. La troisième couche de protection 6c et la seconde couche de masquage 7b sont ensuite retirées pour libérer l'anode 8 (figure 15). La troisième couche de protection 6c est, de préférence, constituée par le même matériau que la première couche de protection 6a tandis que la seconde couche de masquage 7b est, de préférence, constituée par le même matériau que la première couche de masquage 7a.

Une fois la micro-batterie au lithium formée, une quatrième couche de protection 6d peut être disposée sur la totalité de l'empilement formé par les collecteurs de courant 2a et 2b, la cathode 3, l'électrolyte 5 et l'anode 8 (figure 16). La quatrième couche de protection 6d est, de préférence, constituée par le même

matériau que la première couche de protection. Ceci permet de réaliser une encapsulation étanche de l'empilement, et notamment de l'anode, les protégeant ainsi contre toute contamination extérieure. Il est alors possible de déplacer ou de stocker à l'air libre la micro-batterie au lithium sans risquer de l'endommager.

5

10

15

20

Dans une variante de réalisation illustrée à la figure 17, la quatrième couche de protection peut être remplacée par une enveloppe de protection 9 comportant au moins des première et seconde couches d'encapsulation 9a et 9b superposées et distinctes. Les première et seconde couches d'encapsulation 9a et 9b sont successivement déposées, sur la totalité de l'anode 8, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C. La première couche d'encapsulation 9a comporte au moins un matériau chimiquement inerte par rapport au lithium, choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe hydrogéné, du carbone amorphe fluoré et du silicium amorphe hydrogène. La seconde couche d'encapsulation 9b comporte un matériau choisi parmi un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré. Il est également possible de déposer, avant le dépôt de la seconde couche d'encapsulation 9b, une couche intermédiaire 9c comportant un matériau choisi parmi un oxyde de silicium dopé au phosphore, du carbone amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par

plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C. De plus, une couche finale 9c, en carbone amorphe hydrogéné ou en carbone amorphe fluoré, peut également être déposée sur la seconde couche d'encapsulation 9b, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus. Ainsi, la technique de double masque peut être employée pour tout élément constitutif de la micro-batterie comportant un composé lithié. A titre d'exemple, si la cathode comporte un composant lithié, elle sera formée de la même manière que l'électrolyte 5, en utilisant une couche de protection et une couche de masquage destinées à la protéger contre toute contamination extérieure et à permettre de réaliser une étape de photolithographie et une gravure. De plus, tout type de gravure connu peut être employé pour former les différents éléments constitutifs de la micro-batterie au lithium. Ainsi, la gravure par plasma peut être remplacée par une gravure sèche.

Ainsi, un tel procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium est compatible avec les technologies mises en œuvre dans le domaine de la microélectronique, ce qui permet notamment d'incorporer une telle micro-batterie au lithium sur un micro-composant tel qu'un circuit intégré. De plus, contrairement à l'art antérieur dans lequel les éléments constitutifs de la micro-batterie sont formés par dépôt à travers un masque, le fait de pouvoir réaliser

les éléments constitutifs de la micro-batterie par gravure empêche des contacts physiques entre un masque et l'élément constitutif. Ceci réduit le risque de rayures sur l'élément constitutif ainsi que d'éventuelles contaminations particulaires et cela apporte également une meilleure reproductibilité, améliorant ainsi les rendements sur un substrat ou de substrat en substrat.

5

10

Enfin, le fait de pouvoir utiliser les techniques mises en œuvre dans le domaine de la microélectronique permet également de réduire les coûts notamment pour une micro-batterie au lithium incorporée sur un circuit intégré, contrairement aux procédés de fabrication selon l'art antérieur dans lesquels la micro-batterie au lithium devait être collée sur un circuit intégré.

Revendications

5

- 1. Procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium comportant successivement la formation, sur un substrat (1), de premier et second collecteurs de courant (2a, 2b), d'une cathode (3), d'un électrolyte (5) comportant un composé lithié et d'une anode (8) comportant du lithium, caractérisé en ce que l'étape de formation de l'électrolyte (5) comporte au moins les opérations successives suivantes :
- dépôt d'une couche mince électrolytique (5a) sur le substrat (1) muni des collecteurs de courant (2a, 2b) et de la cathode (3),
 - dépôt, sur la couche mince électrolytique (5a), d'une première couche mince de protection (6a) chimiquement inerte par rapport au lithium puis d'une première couche mince de masquage (7a),
 - réalisation d'un masque (4d) par photolithographie sur la première couche mince de masquage (7a),
 - gravure sélective de la première couche mince de masquage (7a) puis retrait du masque (4d),
 - gravure sélective de la première couche mince de protection (6a) et de la couche mince électrolytique (5a) de manière à former l'électrolyte (5) dans la couche mince électrolytique (5a) et retrait des premières couches minces de protection (6a) et de masquage (7a).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première couche mince de protection (6a) est constituée par un premier matériau choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe hydrogéné, du carbone amorphe fluoré et hydrogéné, un nitrure de carbone amorphe fluoré et hydrogéné.

5

- 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la première couche mince de masquage (7a) est constituée par un second matériau distinct du premier matériau et choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium et un oxyde de silicium.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'une fois l'électrolyte (5a) formé, une seconde couche mince de protection (6b) est déposée sur la totalité du substrat (1) comportant les collecteurs de courant (2a, 2b), la cathode (3) et l'électrolyte (5).
- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la seconde couche
 mince de protection (6b) est constituée par le même matériau que la première couche mince de protection (6a).

- 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la formation de l'anode (8) comporte au moins les étapes suivantes:
- dépôt d'une couche mince anodique (8a) sur le substrat (1a) muni des collecteurs de courant (2a, 2b), de la cathode (3) et de l'électrolyte (5),
- dépôt d'une troisième couche mince de protection (6c) puis d'une seconde couche mince de masquage (7b) sur la couche mince anodique (5a),
 - réalisation d'un masque (4e) par photolithographie sur la seconde couche mince de masquage (7b),
 - gravure sélective de la seconde couche mince de masquage (7b) puis retrait du masque (4e),
 - gravure sélective de la troisième couche mince de protection (6c) et de la couche mince anodique (8a) de manière à former l'anode (8) dans la couche mince anodique (8a) et retrait des couches minces de protection (6c) et de masquage (7b).

· .;[,

15

20

- 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la troisième couche mince de protection (6c) est constituée par le même matériau que la première couche mince (6a) de protection (6a) tandis que la seconde couche mince de masquage (7b) est constituée par le même matériau que la première couche mince de masquage (7a).
- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une fois l'anode (8) formée, il consiste à déposer, sur l'empilement formé par

les collecteurs de courant (2a, 2b), la cathode (3), l'électrolyte (5) et l'anode (8), une quatrième couche de protection (6d).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quatrième couche mince de protection (6d) est constituée par le même matériau que la première couche mince de protection (6a).

5

- 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une fois l'anode (8) formée, il consiste à déposer, sur l'empilement formé par les collecteurs de courant (2a, 2b), la cathode (3), l'électrolyte (5) et l'anode (8), une enveloppe de protection (9) recouvrant la totalité de l'empilement pour le protéger contre toute contamination extérieure.
- 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'enveloppe de protection (9) comportant au moins des première et seconde couches d'encapsulation (9a, 9b) superposées et distinctes, la première couche d'encapsulation (9a) comporte au moins un matériau chimiquement inerte par rapport au lithium, choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe hydrogéné, du carbone amorphe fluoré et du silicium amorphe hydrogène tandis que la seconde couche d'encapsulation (9b) comporte un matériau choisi parmi un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré, les première et seconde couches

d'encapsulation (9a, 9b) étant successivement déposées, sur la totalité de l'anode (8), par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste, avant le dépôt de la seconde couche d'encapsulation (9b), à déposer une couche intermédiaire (9c) comportant un matériau choisi parmi un oxyde de silicium dopé au phosphore, du carbone amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C.

. .



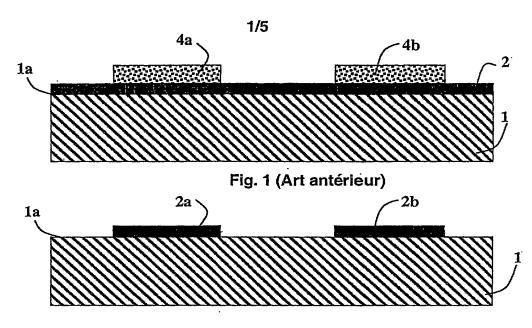


Fig. 2 (Art antérieur)

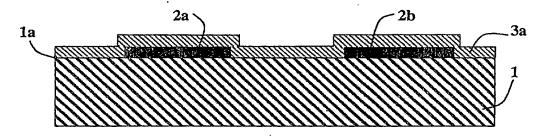


Fig. 3 (Art antérieur)

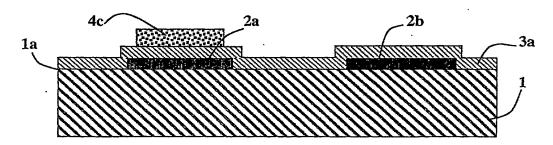


Fig. 4 (Art antérieur)

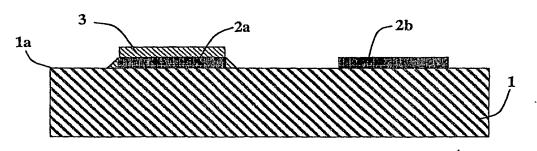


Fig. 5 (Art antérieur)

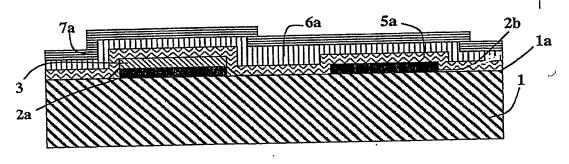


Fig. 6

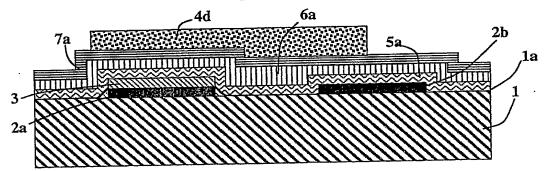


Fig. 7

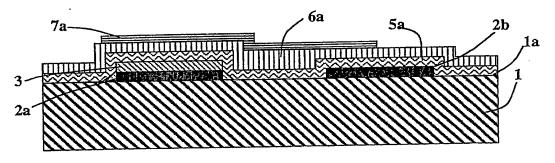


Fig. 8

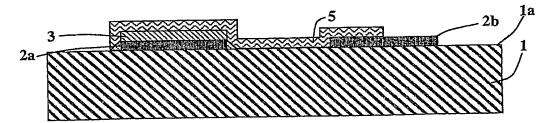


Fig. 9

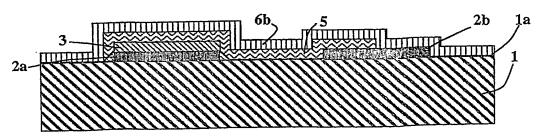


Fig. 10



3/5

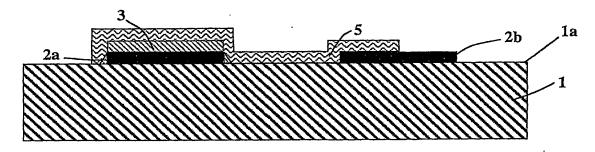


Fig. 11

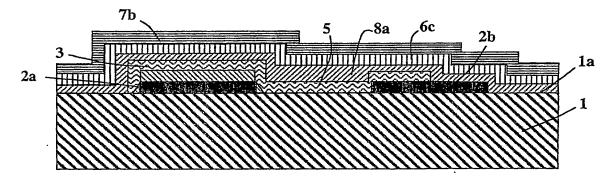


Fig. 12

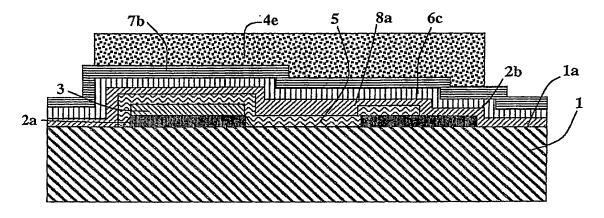


Fig. 13

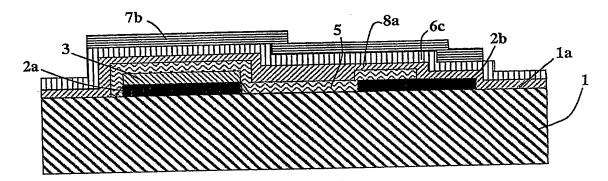
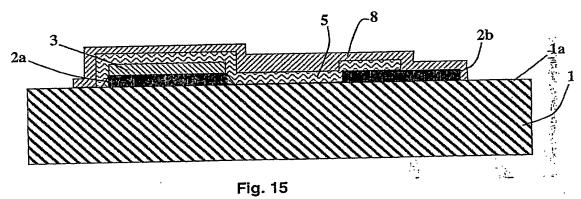


Fig. 14



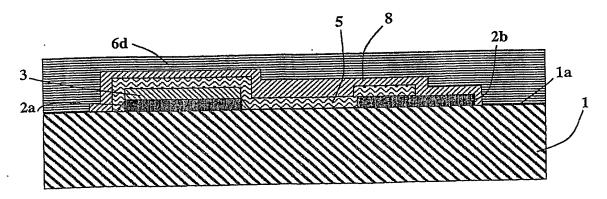
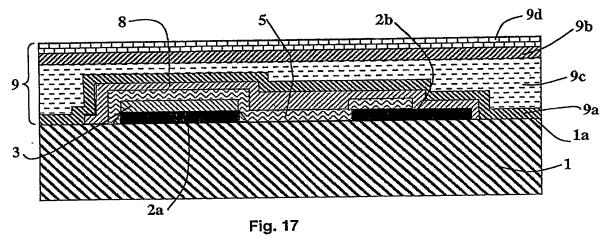


Fig. 16



5/5





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1/ 2

IÀ fournir dans le cas où les demandeurs et

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86	les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)	DB 113 @ W / 270601
Telephone : 35 (1) 55 64 55 64 (1) 100 100 100 100 100 100 100 100 100 1	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	
Vos références pour ce dossier (facultatif)	PA1809FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0313325	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou esp	aces maximum)	
Procédé de fabrication d'ur	ne micro-batterie au lithium.	
LE(S) DEMANDEUR(S) : Commissariat à l'Energie A	tomique	

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):

	-	
Nom		Gaillard
Prénoms		Frédéric
Adresse	Rue	Rue des Tallifardières
,	Code postal et ville	38500 Voiron
Société d'a	ppartenance (facultatif)	
2 Nom		Plissonnier
Prénoms		Marc
Adresse	Rue	2, Impasse des Camélias
Micoso	Code postal et ville	38320 Eybens
Société d'a	appartenance (facultatif)	
3 Nom		Salot
Prénoms		Raphaël
Adresse	Rue	Lot Verduret 259, Route du Mas
	Code postal et ville	38250 Lans en Vercors
Société d'appartenance (facultatif)		
		to the state of th

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) **OU DU MANDATAIRE** (Nom et qualité du signataire)

Gérard Hecké 95-1201 CPI

Marie-Andrée Jouvray 01-0410 CPI



EST AVAILABLE COPY



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2/ 2

INV

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54 (À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

ephone : 33 (1) 53	04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86	54 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre	noire DB 113 @ W / 27060
os références	pour ce dossier (facultatif)	PA1809FR	
	FREMENT NATIONAL	03/3325	
	/ENTION (200 caractères ou esp	aces maximum)	
Procédé	de fabrication d'ui	ne micro-batterie au lithium.	
	DEUR(S): ariat à l'Energie A		
	EM IMMI ON MANERALEDIN	Roche	
1 Nom		Stéphanie	
Prénoms Adresse	Rue	58 rue Général Ferrié	
. 14. 0,000	Code postal et ville	38100 Grenoble	
Société d'a	ppartenance (facultatif)		
2 Nom			
Prénoms	-		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'a	ppartenance (facultatif)		
3. Nom		-	
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	ppartenance (facultalif)		
S'il y a plu	s de trois inventeurs, utilisez p	usieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la p	age suivi du nombre de pages
DATE ET S DU (DES) OU DU MA	SIGNATÙRE(S) DEMANDEUR(S) ANDATAIRE Jualité du signataire)		arie-Andrée Jouvra

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.